



REC'D 27 MAY 2005

WIPO

PCT

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 13 AVR. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr





# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cédex 08  
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: DATE DE DÉPÔT:	Valérie FERAY FERAY LENNE CONSEIL 44/52, rue de la Justice 75020 PARIS France
Vos références pour ce dossier: P001025	

<b>1 NATURE DE LA DEMANDE</b>			
Demande de brevet			
<b>2 TITRE DE L'INVENTION</b>			
MATERIAU DE CONTROLE DE CHAMP ELECTRIQUE			
<b>3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE</b>		Pays ou organisation      Date      N°	
<b>4-1 DEMANDEUR</b>			
Nom Rue Code postal et ville Pays Nationalité		NEXANS 16, rue de Monceau 75008 PARIS France France	
<b>5A MANDATAIRE</b>			
Nom Prénom Qualité Cabinet ou Société Rue Code postal et ville N° de téléphone N° de télécopie Courrier électronique		FERAY Valérie CPI: 00-1201, Pas de pouvoir FERAY LENNE CONSEIL 44/52, rue de la Justice 75020 PARIS 01 53 39 93 93 01 53 39 93 83 mail@feraylenne.com	
<b>6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS</b>			
Texte du brevet Dessins		Fichier électronique textebrevet.pdf dessins.pdf	Pages 28 2
Désignation d'inventeurs		Détails D 24, R 3, AB 1 page 2, figures 4, Abrégé: page 1, Fig.1	
<b>7 MODE DE PAIEMENT</b>			
Mode de paiement Numéro du compte client		Prélèvement du compte courant 3090	

8 RAPPORT DE RECHERCHE				
Etablissement immédiat				
9 REDEVANCES JOINTES	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt	EURO	0.00	1.00	0.00
063 Rapport de recherche (R.R.)	EURO	320.00	1.00	320.00
068 Revendication à partir de la 11ème	EURO	15.00	6.00	90.00
Total à acquitter	EURO			410.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**Signé par**

Signataire: FR, Feray Lenne Conseil, V.Feray

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

**Fonction**

Mandataire agréé (Mandataire 1)



## BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

### Réception électronique d'une soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

Demande de brevet : X

Demande de CU :

<b>DATE DE RECEPTION</b>	9 mars 2004	<b>Dépôt en ligne: X</b> <b>Dépôt sur support CD:</b>
<b>TYPE DE DEPOT</b>	INPI (PARIS) - Dépôt électronique	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUE PAR L'INPI</b>	0450473	
<b>Vos références pour ce dossier</b>	P001025	

#### DEMANDEUR

<b>Nom ou dénomination sociale</b>	NEXANS
<b>Nombre de demandeur(s)</b>	1
<b>Pays</b>	FR

#### TITRE DE L'INVENTION

MATERIAU DE CONTROLE DE CHAMP ELECTRIQUE

#### DOCUMENTS ENVOYES

package-data.xml	Requetefr.PDF	fee-sheet.xml
Design.PDF	ValidLog.PDF	textebrevet.pdf
FR-office-specific-info.xml	application-body.xml	request.xml
dessins.pdf	indication-bio-deposit.xml	

#### EFFECTUE PAR

<b>Effectué par:</b>	V.Feray
<b>Date et heure de réception électronique:</b>	9 mars 2004 13:44:24
<b>Empreinte officielle du dépôt</b>	1C:6C:50:78:E5:E8:42:28:52:D1:FC:02:CB:9B:CE:01:0E:29:C6:09

/ INPI PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL  
INSTITUT 26 bis, rue de Saint Petersburg  
NATIONAL DE 75600 PARIS cedex 03  
LA PROPRIETE Téléphone : 01 53 04 53 04  
INDUSTRIELLE Télécopie : 01 42 93 59 30

## MATÉRIAU DE CONTROLE DE CHAMP ELECTRIQUE

La présente invention concerne un matériau à résistance électrique non linéaire, qui est  
5 notamment capable de contrôler un champ électrique.

L'invention trouve une application particulièrement avantageuse, mais non exclusive, dans le domaine des accessoires pour câbles électriques, tels que des éléments de terminaison ou  
10 des éléments de raccordement.

Un câble d'énergie de moyenne ou haute tension est essentiellement composé d'une âme conductrice qui s'étend à l'intérieur d'une gaine isolante recouverte d'une armure formant un écran. Par  
15 ailleurs, deux couches semi-conductrices destinées à lisser le champ électrique s'étendent respectivement entre l'âme conductrice et la gaine isolante d'une part, et entre ladite gaine isolante et l'armure externe d'autre part.

Or lorsqu'un tel câble électrique doit être relié électriquement à un élément de terminaison ou un quelconque élément de raccordement, il est nécessaire de dénuder partiellement son extrémité. Après retrait de l'écran et de la couche semi-  
25 conductrice directement adjacente, la gaine isolante est alors à nue à la partie distale du câble électrique. Cela a pour effet de générer une répartition très hétérogène des lignes de champ électrique, et par conséquent une forte  
30 concentration du champ électrique à l'extrémité de la couche semi-conductrice directement adjacente. Cette concentration de champ peut à son tour engendrer désavantageusement une dégradation significative de l'isolant à proximité de la zone de

concentration du champ, avec pour conséquence ultime un risque élevé de claquage électrique.

Pour remédier à ce problème, il est connu de venir gagner l'extrémité du câble électrique sur une certaine longueur, au moyen d'un matériau à 5 résistance électrique non linéaire. Grâce au fait qu'il présente une constante diélectrique variable, ce type de matériau est en effet capable de répartir plus uniformément les lignes de champ et ainsi 10 d'éviter tout problème de concentration. Cela permet avantageusement de répartir le potentiel aux extrémités des câbles électriques, et ainsi de prévenir les risques de claquage et de contournement.

15 Parmi les matériaux à résistances électriques non linéaires de l'état de la technique, on distingue notamment des composites qui sont essentiellement constitués d'une matrice polymère dans laquelle est dispersée une charge non linéaire 20 à base d'oxyde de zinc dopé.

Concrètement, l'oxyde de zinc n'est pas constitué par une simple poudre. Il se présente sous la forme d'une microstructure composée de grains élémentaires partiellement solidaires d'une phase 25 intergranulaire dans laquelle sont concentrés des éléments dopants, en l'occurrence des oxydes métalliques.

En effet, bien que l'oxyde de zinc présente intrinsèquement un comportement courant/tension non 30 linéaire, il s'est avéré jusqu'ici indispensable de le traiter pour rendre sa non linéarité compatible avec une application de type contrôle de champ, en d'autres termes pour s'assurer que sa conductivité est suffisante. Or il a été démontré qu'un apport

d'éléments dopants, la formation de joints de grains, et la concentration desdits dopants au niveau desdits joints de grains, permettaient justement d'obtenir cette compatibilité.

5        Ce type de matériaux composites présente toutefois l'inconvénient d'être coûteux à fabriquer, du fait du prix de revient très élevé de leurs charges non linéaires. La préparation de l'oxyde de zinc, préalablement à son intégration dans la  
10    matrice polymère, nécessite en effet la mise en œuvre de classiques mais onéreux procédés de dopage et de frittage. La création des joints de grains et la migration des dopants imposent notamment un traitement thermique de longue durée, et cela à des  
15    températures élevées situées normalement autour de 1000°C.

Par ailleurs, les procédés de dopage et de frittage permettant la fabrication d'oxyde de zinc dopé étant très spécifiques, seules quelques  
20    compagnies sont en mesure de les maîtriser. Il est donc à craindre un risque de dépendance de l'utilisateur de ces charges non linéaires, vis-à-vis d'un seul fournisseur. Ce qui n'est bien évidemment pas une situation souhaitable d'un point  
25    de vue économique.

Un autre désavantage de certaines de ces charges non linéaires concerne leur toxicité, notamment lorsqu'elles sont dopées avec des oxydes métalliques à base de cobalt, de nickel ou d'antimoine par  
30    exemple. Cet inconvénient est par ailleurs d'autant plus important que la charge, et ainsi les dopants, sont généralement présents en relativement grande quantité dans la matrice polymère ; ladite charge pouvant représenter jusqu'à 60% du volume total du



matériau. Cette caractéristique s'avère particulièrement pénalisante à l'usage puisqu'elle oblige l'utilisateur à prendre des mesures de sécurité très contraignantes tout au long du processus de fabrication du matériau composite.

On note également que si les composites obtenus à partir de charges d'oxyde de zinc dopées et frittées constituent dans l'absolu de bons matériaux à résistances électriques non linéaires, il n'en demeure pas moins que leurs rigidités diélectriques intrinsèques peuvent parfois s'avérer insuffisantes dans la pratique.

Aussi le problème technique à résoudre, par l'objet de la présente invention, est de proposer un matériau de contrôle de champ électrique, comportant une matrice polymère dans laquelle est dispersée une charge dite non linéaire présentant des propriétés de résistance électrique non linéaire, matériau qui permettrait d'éviter les problèmes de l'état de la technique en étant notamment sensiblement moins onéreux et moins contraignant à produire, tout en offrant une résistance au claquage significativement améliorée.

La solution au problème technique posé consiste, selon la présente invention, en ce que la charge non linéaire comporte au moins 97% en poids d'oxyde de zinc sous forme de poudre homogène, et moins de 3% en poids d'au moins un oxyde métallique sous forme de traces.

On entend par poudre homogène une structure qui est majoritairement composée de grains distincts, voire quasi exclusivement constituée de grains indépendants, et dans laquelle les joints de grains

sont très minoritairement présents, voire quasiment absents.

La notion de traces signifie quant à elle que chaque oxyde métallique est présent en quantité  
5 extrêmement minime, en très faible concentration. Ces éléments étrangers doivent d'ailleurs être considérés comme des impuretés, résultant d'une présence naturelle au sein de l'oxyde de zinc et/ou de la mise en œuvre du procédé de production de la  
10 charge. Quoi qu'il en soit, l'ensemble des oxydes métalliques considérés en tant que traces représente typiquement moins de 5% en masse, et plus généralement moins de 3% en masse.

Contrairement à son homologue de l'état de la  
15 technique, l'oxyde de zinc n'est donc ici pas utilisé sous forme dopé, comme l'attestent d'ailleurs implicitement la proportion extrêmement réduite d'oxydes métalliques dans la charge, ainsi que l'absence de véritable phase intergranulaire  
20 dans une poudre de structure homogène. Les oxydes métalliques présents ne sont dans l'invention en aucune manière des éléments dopants.

La notion de charge non linéaire doit s'entendre au sens large du terme, c'est-à-dire qu'elle peut  
25 désigner aussi bien une charge unique, qu'une pluralité de charges dont la nature et/ou la composition sont distinctes mais dont les actions se combinent pour conférer la non linéarité désirée au matériau composite.

30 En plus de leurs propriétés électriques non linéaires, de telles charges conformes à l'invention présentent des propriétés définies en terme de conductivité à courant continu. Il est connu qu'une charge ne peut être introduite dans une matrice

polymère au delà d'un taux maximum déterminé, qui est notamment fonction de la nature de ladite matrice et du processus de mélange utilisé. Le comportement non linéaire du composite doit par conséquent être obtenu en incorporant la charge à un  
5   taux inférieur ou égal au taux maximum.

Le taux de charge à partir duquel un comportement non linéaire peut être observé est appelé seuil de percolation. Ce seuil dépend  
10   fortement des propriétés de la matrice, mais également de celles de la charge. Les propriétés de la matrice, qui sont susceptibles d'influer sur le seuil de percolation, sont de manière non exhaustive la résistivité et le niveau de contraintes  
15   mécaniques internes. En ce qui concerne les propriétés de la charge qui sont déterminantes dans ce contexte, on peut citer avant tout, mais de façon non limitative, la morphologie et à la taille des particules, ainsi que la conductivité intrinsèque de  
20   ladite charge.

Ainsi, il existe des exigences minimales en terme de conductivité, pour pouvoir réaliser les composites selon l'invention en utilisant des taux de charge inférieurs au taux maximum. Dans une même  
25   matrice, une charge plus conductrice permet d'obtenir un composite non linéaire à des taux de charge plus faibles qu'en utilisant une charge moins conductrice ayant la même morphologie et la même taille de particules. A défaut, une matrice montrant  
30   de fortes contraintes mécaniques internes, comme par exemple un polymère thermodurcissable, permet d'obtenir un composite non linéaire à des taux de charge inférieurs qu'en utilisant la même charge

dans une matrice moins rigide comme le sont les élastomères.

Bien entendu, bien d'autres types de charges peuvent être dispersés au sein de la matrice polymère, en fonction des propriétés particulières que l'on désire conférer au final au matériau de contrôle de champ électrique.

La matrice polymère peut quant à elle être indifféremment de type thermoplastique, thermodurcissable, élastomère, ou hybride. Elle peut par ailleurs contenir un ou plusieurs additifs destinés à améliorer une ou plusieurs de ses propriétés finales. Tous les additifs de polymères connus de l'état de la technique sont concernés, comme par exemple des agents antioxydants, des agents stabilisants UV, des agents de couplage, des agents de dispersion, etc.

L'invention, telle qu'ainsi définie, présente l'avantage de pouvoir disposer d'un matériau composite infiniment moins onéreux que les matériaux de contrôle de champ électrique de l'état de la technique. L'utilisation d'oxyde de zinc sans dopants permet en effet de s'affranchir des coûteux procédés de dopage et de frittage de l'art antérieur, ce qui abaisse considérablement le prix de revient d'une telle charge non linéaire, en moyenne d'au moins un facteur dix.

L'oxyde de zinc en poudre homogène constitue par ailleurs un produit tout à fait standard, ce qui signifie qu'il est relativement disponible sur le marché des composés de base. Cela permet tout d'abord de pouvoir s'approvisionner auprès de plusieurs fournisseurs afin de se prémunir d'un éventuel risque de pénurie, mais également de

pouvoir faire jouer la règle de la concurrence dans le but de tirer au maximum les prix vers le bas.

La très faible teneur en oxydes métalliques rend en outre les charges non linéaires de l'invention  
5 sensiblement moins contraignantes à manipuler, comparées à leurs homologues de l'état de la technique dont la teneur en oxydes métalliques est généralement en moyenne dix fois supérieure.

De plus, un matériau composite selon l'invention  
10 offre généralement une rigidité diélectrique significativement plus grande que les matériaux de contrôle de champ électrique de l'art antérieur, et par conséquent une plus forte capacité à résister au claquage électrique. Ceci est par ailleurs d'autant  
15 plus vrai que l'on utilise des particules d'oxyde de zinc présentant des dimensions majoritairement inférieures à  $10\mu\text{m}$ .

En fonction des propriétés du matériau composant la matrice polymère et éventuellement de celles de  
20 la charge, un composite conforme à l'invention peut présenter un fort effet CTP, ou Coefficient de Température Positive de la résistance électrique, ainsi qu'une grande capacité de dissipation de puissance, qui lui permettent avantageusement de se  
25 prémunir de toute surcharge thermique. Cet effet CTP marqué permet d'élargir le champ d'application des matériaux composites objets de l'invention.

De préférence, la charge non linéaire comporte moins de 99,8% en poids d'oxyde de zinc sous forme  
30 de poudre homogène. Cela signifie que la charge non linéaire selon l'invention contient au moins 0,2% en masse d'impuretés se présentant essentiellement sous la forme d'oxydes métalliques.

De manière particulièrement avantageuse, les grains composant la poudre d'oxyde de zinc de la charge non linéaire ont des dimensions majoritairement inférieures à  $50\mu\text{m}$ , et de préférence  
5 inférieures à  $10\mu\text{m}$ .

Conformément à une autre caractéristique avantageuse de l'invention, chaque oxyde métallique est choisi parmi l'oxyde de plomb, l'oxyde de cadmium, l'oxyde de fer III, l'oxyde de cuivre et  
10 l'oxyde de manganèse.

Selon une particularité de l'invention, l'oxyde de zinc de la charge non linéaire est dopé avec au moins un élément non métallique. Il est à noter tout d'abord que contrairement au cas des charges non  
15 linéaires à base d'oxyde de zinc dopé de l'état de la technique, le dopage dont il est question ici ne conduit pas à l'obtention d'une microstructure caractérisée par la présence de grains élémentaires partiellement solidaires d'une phase  
20 intergranulaire. On observe ensuite qu'il ne s'agit ici en aucun cas de dopants de type oxydes métalliques, mais de dopants à base d'au moins un élément non métallique.

Chaque élément non métallique, utilisé comme  
25 dopant de la charge non linéaire, est de préférence du soufre ou du bore. Il peut se présenter indifféremment sous forme élémentaire ou sous forme d'un composé plus ou moins complexe.

Selon une autre particularité de l'invention, le  
30 matériau de contrôle de champ comporte une charge, dite linéaire, qui présente des propriétés de résistance électrique linéaire.

De manière analogue à la charge non linéaire, la notion de charge linéaire doit s'entendre au sens

large du terme. Elle peut ainsi désigner aussi bien une charge unique, qu'une pluralité de charges dont la nature et/ou la composition sont distinctes mais dont les actions se combinent pour conférer une  
5 conductivité donnée au matériau composite.

Cela signifie qu'il incorpore par ailleurs au moins un type de charges qui est essentiellement composé de particules conductrices ou semi-conductrices. Une poudre métallique, telle qu'une  
10 poudre de fer, constitue un excellent exemple de charge linéaire susceptible d'être incorporé dans le matériau composite.

Cette caractéristique confère une grande souplesse d'utilisation au matériau composite selon  
15 l'invention, puisque contrairement à l'art antérieur, il n'est pas nécessaire de disposer d'une charge non linéaire spécifique pour chaque application envisagée. En effet, en incorporant une charge linéaire donnée en quantité déterminée, il  
20 est possible d'ajuster la conductivité du matériau composite pour la rendre compatible avec l'application considérée.

De préférence, le volume de la charge linéaire représente sensiblement moins de 25% du volume de la  
25 charge non linéaire.

De manière particulièrement avantageuse, le volume de charge non linéaire et le cas échéant de charge linéaire représente sensiblement 5 à 60% du volume du matériau de contrôle de champ selon  
30 l'invention, et de préférence de 15 à 40% en volume.

Selon une autre particularité de l'invention, le matériau de contrôle de champ comporte une charge isolante. Là encore, la notion de charge isolante concerne aussi bien une charge unique, qu'une

pluralité de charges dont la nature et/ou la composition sont distinctes mais dont les actions se combinent. Toute charge isolante connue de l'état de la technique peut être utilisée.

5 De préférence, la charge isolante représente moins de 10% en volume du matériau de contrôle de champ.

De manière analogue à la matrice polymère, chaque charge non linéaire et/ou chaque charge  
10 linéaire et/ou chaque charge isolante peut être traité avec un ou plusieurs additifs capable d'en modifier le ou les propriétés finales. Pour chaque charge considérée isolément, le traitement peut au  
15 de ladite charge. Tous les additifs connus de l'état de la technique sont utilisables, et notamment des agents de traitement de surfaces.

La présente invention concerne également les caractéristiques qui ressortiront au cours de la  
20 description qui va suivre, et qui devront être considérées isolément ou selon toutes leurs combinaisons techniques possibles.

Cette description donnée à titre d'exemple non limitatif, fera mieux comprendre comment l'invention  
25 peut être réalisée, en référence aux dessins annexés sur lesquels:

La figure 1 est une vue en coupe longitudinale d'une terminaison électrique qui est connectée à l'extrémité d'un câble d'énergie, et qui comporte un  
30 élément répartiteur de tension constitué d'un matériau composite conforme à l'invention.

La figure 2 représente en coupe transversale un câble chauffant autorégulant qui comporte, en tant



qu'organe chauffant à effet CTP, un élément à base d'un matériau conforme à l'invention.

La figure 3 représente un graphique de type densité de courant en fonction du champ électrique, qui met notamment en évidence l'influence de la nature de la poudre d'oxyde de zinc et de la nature de la matrice polymère sur la non linéarité d'un matériau de contrôle de champ.

La figure 4 montre un graphique analogue à celui de la figure 3, mais qui met plus particulièrement en évidence l'influence du taux de charge sur les propriétés électriques d'un matériau composite conforme à l'invention.

Pour des raisons de clarté, les mêmes éléments ont été désignés par des références identiques. De même, seuls les éléments essentiels pour la compréhension de l'invention ont été représentés, et ceci sans respect de l'échelle et de manière schématique.

La figure 1 illustre une première application dans laquelle une terminaison électrique 1, qui est couplée à un câble d'énergie 2, comporte un élément répartiteur de champ électrique 3 se présentant ici sous la forme d'une gaine 4 réalisée en un matériau composite conforme à l'invention.

La terminaison 1 se compose d'une cosse de connexion 5, d'un premier tube en caoutchouc silicone 6 doté de collerettes 7, d'un second tube en caoutchouc silicone 8, d'une bague 9 en EPDM et de la gaine 4 en matériau de contrôle de champ électrique.

Concrètement, la cosse de connexion 5 est positionnée à l'extrémité distale 10 du premier tube en caoutchouc silicone 6 dont la partie proximale 11

est elle-même emboîtée autour de la partie distale 12 du second tube en caoutchouc silicone 8. La partie proximale 13 du second tube 8 vient quant à elle recouvrir l'extrémité non dénudée 14 du câble d'énergie 2.

Le câble d'énergie 2 est en ce qui le concerne classiquement constitué d'une âme conductrice 15 s'étendant à l'intérieur d'une gaine isolante 16. Cette dernière est recouverte d'une armure qui est composée d'un ensemble de fils conducteurs 21 et d'une gaine isolante externe 22. Par ailleurs, deux couches semi-conductrices destinées à lisser le champ électrique s'étendent respectivement entre l'âme conductrice 15 et la gaine isolante 16 d'une part, et entre ladite gaine isolante 15 et l'armure externe d'autre part. La couche semi-conductrice la plus externe, c'est-à-dire celle visible à la figure 1, est désignée par la référence 17.

La partie distale du câble d'énergie 2 étant partiellement dénudée, on observe parfaitement que la gaine isolante 16 s'étend à la fois à l'intérieur du second tube en caoutchouc silicone 8 et à l'intérieur du premier tube en caoutchouc silicone 6.

La terminaison 1 est solidarisée au câble d'énergie 2 au moyen, d'une part, d'un premier mastic de scellage 18 formant interface entre la partie proximale 13 du second tube en caoutchouc silicone 8 et l'extrémité non dénudée 14 du câble d'énergie 2, et d'autre part, d'un second mastic de scellage 19 s'étendant entre l'extrémité distale 20 de la gaine isolante 16 et la cosse de connexion 5.

La gaine 4 en matériau composite selon l'invention, qui constitue l'élément répartiteur de

champ électrique 3 de la terminaison 1, prend place à l'intérieur du second tube en caoutchouc silicone 8. Plus précisément, l'ensemble est agencé de telle sorte que la gaine 4 s'étende sensiblement dans la  
5 continuité de l'extrémité non dénudée 14, et recouvre l'extrémité accessible de la couche semi-conductrice 17. Sa forme, ses dimensions et notamment sa longueur sont adaptées aux caractéristiques structurelles et fonctionnelles du  
10 câble d'énergie 2, conformément aux pratiques de l'état de la technique.

Conformément à une seconde application de l'invention, un matériau composite selon l'invention peut de manière équivalente être utilisé pour  
15 constituer un élément répartiteur de champ électrique dans un dispositif de raccordement pour câbles électriques. De façon très générale, on entend par dispositif de raccordement tout organe capable d'assurer, soit la jonction électrique entre  
20 au moins deux câbles électriques, soit la connexion d'au moins un câble électrique à au moins un appareil électrique ou électronique au sens large du terme.

L'invention s'applique également à tout câble  
25 d'énergie doté d'au moins un élément répartiteur de champ électrique constitué d'un matériau de contrôle de champ tel que précédemment décrit. On pense avant tout ici à des câbles électriques pour la moyenne et/ou la haute tension.

30 De la même manière, l'invention concerne par ailleurs tout câble chauffant autorégulant pourvu d'au moins un organe chauffant à effet CTP, constitué d'un matériau composite tel que précédemment décrit.

A cet égard, la figure 2 montre pour information la structure d'un tel câble électrique. Dans cet exemple particulier de réalisation, le câble chauffant autorégulant 30 comporte un cœur 31 qui  
5 est composé de deux éléments conducteurs 32, 33 s'étendant longitudinalement dans un élément central 34 en polymère extrudé. L'ensemble est entouré par une couche 35 qui est réalisée en un matériau à résistance électrique non linéaire conforme à  
10 l'invention, et qui montre un fort effet CTP. Le tout est enveloppé par une gaine extérieure isolante 36.

Conformément à une troisième application, un matériau composite qui est conforme à l'invention,  
15 et qui présente par ailleurs un fort effet CTP, peut également être utilisé de manière particulièrement avantageuse dans un dispositif de limitation de courant à effet CTP, notamment dans le domaine des thermistances et des fusibles réarmables.

20 Dans tous les cas, chaque élément répartiteur de champ électrique peut prendre une forme et/ou des dimensions quelconques, du moment qu'elles sont adaptées à l'application envisagée.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront à la lumière de la  
25 description d'exemples qui va suivre ; lesdits exemples étant donnés à titre illustratif et nullement limitatif.

Les exemples 1 à 7 sont relatifs à des compositions qui sont destinées à constituer des  
30 matériaux de contrôle de champ. L'échantillon 1 correspond plus particulièrement à un matériau composite de l'état de la technique, tandis que les

échantillons 2 à 7 concernent au contraire des matériaux composites conformes à l'invention.

Le tableau 1 détaille les proportions des différents constituants composant ces matériaux, ainsi que leurs principales propriétés électriques, à savoir le champ de seuil et le coefficient de non linéarité.

Tableau 1

10

Ech	Composition [% en volume]	Champ de seuil [kV/mm]	Coefficient de non linéarité
1	37,5 LSR 2540 CA 37,5 LSR 2540 CB 25,0 ZnO "PCF 78839"	0,7	10,6
2	37,5 LSR 2540 CA 37,5 LSR 2540 CB 25,0 "ZnO KB"	0,4	7,8
3	38,75 LSR 2540 CA 38,75 LSR 2540 CB 22,5 "ZnO KB"	0,8	9,8
4	40,0 LSR 2540 CA 40,0 LSR 2540 CB 20,0 "ZnO KB"	2	11,4

5	41,25 LSR 2540 CA 41,25 LSR 2540 CB 17,5 "ZnO KB"	3,2	13,5
6	50,8 Ruetapox 0166/S20 15,9 Ruetadur SG 33,3 ZnO "Cerox-506"	0,4	5,4
7	37,5 LSR 2540 CA 37,5 LSR 2540 CB 25,0 ZnO "Zinkweiss 2011"	2	20,4

L'origine des différents constituants est la suivante:

5        - Silopren® LSR 2540 est une marque déposée par la société GE Bayer Silicones, qui désigne une résine silicone liquide à deux composants.

10       - ZnO "PCF 78839" concerne une poudre d'oxyde de zinc qui est dopée avec des dopants métalliques et qui contient des joints de grains. Cette poudre a notamment subi une étape de frittage ainsi qu'une opération de tamisage destinée à ajuster le diamètre moyen des particules à environ 25  $\mu$ m. Elle est fournie par la société Pharmacie Centrale de France  
15 SA.

20       - "ZnO KB" correspond à une marque déposée par la société SILAR S.A.S., désignant de l'oxyde de zinc qui est obtenu par précipitation, c'est-à-dire par voie humide, et qui contient un dopant non métallique, à savoir du soufre.

25       - ZnO "Cerox-506" constitue une marque déposée de la société Zinc Corporation of America, qui concerne de l'oxyde de zinc obtenu par voie sèche indirecte, c'est-à-dire par un procédé communément appelé par l'anglicisme "French Process".

- Ruetapox® 0166/S20 est une marque déposée par la société Bakelite AG, qui correspond à une résine époxy modifiée à base de bisphénol-A et bisphénol-F.

5 - Ruetadur® SG constitue également une marque déposée de la société Bakelite AG, mais elle concerne un agent de réticulation à base d'amine.

10 - ZnO "Zinkweiss 2011" est une marque déposée par la société Grillo Zinkoxid GmbH, qui désigne de l'oxyde de zinc obtenu par voie sèche directe, c'est-à-dire suivant un procédé communément appelé par l'anglicisme "American Process".

Pour la fabrication des différents échantillons, tous les procédés connus pour faire des mélanges homogènes entre des matrices polymères et des charges à poids spécifiques élevés peuvent être  
15 utilisés, en employant par exemple un mélangeur interne ou bi-vis pour les thermoplastiques, un mélangeur à pales pour les résines époxy.

20 Quoi qu'il en soit, dans le cas présent, la procédure standard suivante a été suivie pour fabriquer chaque matériau de contrôle de champ:

- Séchage de la charge d'oxyde de zinc dans une étuve à 140 °C pendant 48h.

25 - Pesée des quantités appropriées des composants résine et agent de réticulation.

- Mélange des composants résine et agent de réticulation dans un mélangeur centrifuge pendant 10 secondes à une vitesse de 2350 tours par minute.

30 - Pesée de la quantité de charge d'oxyde de zinc nécessaire, par apport direct dans le mélange des composants résine et agent de réticulation.

- Première homogénéisation dans le mélangeur centrifuge pendant 20 secondes à une vitesse de 2000 tours par minute.

- Incorporation manuelle des éventuels résidus de charge qui adhèrent aux parois et qui sont donc non encore amalgamés au mélange principal.

5 - Homogénéisation finale dans le mélangeur centrifuge pendant 30 secondes à 2000 tours par minute.

10 - Prélèvement des quantités nécessaires de mélange pour mouler des plaques rondes ou rectangulaires, et étalement sur une feuille flexible en PTFE renforcé.

- Dégazage du mélange pendant 15 minutes dans une étuve à vide maintenue à température ambiante.

15 - Moulage et réticulation de plaques dans une presse chauffante maintenue à une température de 150°C, avec une pression de 50 bar et pendant une durée de 15 minutes.

- Après démoulage, les plaques sont recuites dans une étuve à 170 °C pendant 6 heures.

20 Il est à noter que pour les échantillons qui sont à base de caoutchouc silicone liquide ou LSR, et qui sont utilisés pour la détermination des propriétés mécaniques, la réticulation dans la presse chauffante à 150°C et sous 50 bar s'effectue en fait pendant une durée de 10 minutes. Le recuit  
25 dans l'étuve a quant à lui lieu à 160 °C pendant 4 heures.

30 En ce qui concerne cette fois l'échantillon à base de résine époxy, le mélange est préparé comme décrit dans la procédure standard, à la différence près que le moulage a lieu dans un moule spécifique en trois pièces. Le mélange réactif est tout d'abord introduit dans la cavité entre deux électrodes rondes en aluminium d'un diamètre de 65 mm. La partie centrale est cylindrique et tient les



électrodes à une distance fixe de 1,5 mm. Le moule est refermé sous une presse à main, l'excédent de résine pouvant s'évacuer par des trous ménagés en partie centrale du moule. La réticulation a alors lieu dans une étuve à 80 °C pendant 1 heure. L'échantillon est ensuite démoulé puis recuit à une température de 140 °C pendant 4 heures.

Les figures 3 et 4 illustrent le comportement des échantillons 2 à 7 qui sont conformes à l'invention, par rapport à l'échantillon 1 qui est lui typique de l'état de la technique.

Sur ces graphiques représentant la densité de courant en fonction du champ électrique, on observe tout d'abord que tous les matériaux constituant les échantillons 1 à 7 sont parfaitement compatibles avec une application de type matériau de contrôle de champ. Leurs comportements respectifs sont en effet tous non linéaires, et leurs conductivités respectives s'avèrent toutes suffisantes pour ce type d'applications, c'est-à-dire à tout moment supérieures à une valeur seuil donnée.

Le préjugé de l'état de la technique, selon lequel le dopage de la charge d'oxyde de zinc ainsi que la présence d'une phase intergranulaire seraient indispensables pour conférer au matériau un comportement non linéaire compatible avec une application de type contrôle de champ, est donc véritablement vaincu. La présence naturelle d'oxydes métalliques sous forme de traces, par ailleurs disséminés de manière homogène dans une poudre de structure plus fine et non pas concentrés au niveau de joints de grains, s'avère parfaitement suffisante pour donner au matériau composite une conductivité

en adéquation avec sa fonction dans l'application considérée.

On note ensuite l'influence de la nature de la charge sur les propriétés électriques du matériau, en comparant plus particulièrement les échantillons 1, 2 et 7 qui disposent tous de la même matrice polymère (figures 3 et 4). On voit qu'il est possible de faire varier le champ de seuil, ainsi que le coefficient de non linéarité, simplement en changeant de poudre d'oxyde de zinc, c'est-à-dire sans remettre en question les proportions des différents constituants du matériau et/ou sans avoir à en modifier la composition .

Un champ de seuil plus haut signifie que le composite pourra être employé à des tensions d'utilisation sensiblement plus grandes. Un coefficient de non linéarité plus élevé permet quant à lui au matériau de réagir très vite aux changements de champ, donc de s'adapter plus rapidement.

En prenant en compte les échantillons 2 à 5 (figure 4), on remarque par ailleurs que le taux de charge a une influence sur la non linéarité du matériau de contrôle de champ. En faisant varier la proportion d'oxyde de zinc, il est là aussi possible de modifier les valeurs du champ de seuil et du coefficient de non linéarité, c'est-à-dire les caractéristiques non linéaires les plus importantes dans notre contexte. Cette particularité signifie qu'il n'est avantageusement pas nécessaire de modifier chimiquement la poudre d'oxyde de zinc pour adapter les propriétés électriques du matériau composite.

En se référant cette fois à l'échantillon 6 (figure 3), on observe que la nature de la matrice polymère influe également sur le comportement non linéaire du matériau de contrôle de champ. Mais cet exemple a essentiellement pour but de montrer qu'il est possible de concevoir un composite non linéaire en employant une charge d'oxyde de zinc, en l'occurrence de type "Cerox-506", dont le niveau de conductivité est inférieur à ceux des différents charges utilisés pour la réalisation des autres échantillons exemples.

Pour obtenir un comportement non linéaire comparable avec celui des autres matériaux composites testés, la charge "Cerox-506" est toutefois associée ici avantageusement à une matrice époxy. Ce type de résine forme en effet une matrice plus rigide qu'un caoutchouc silicone liquide. Les forces internes exercées sur les particules d'oxyde de zinc, par la matrice, sont par conséquent plus élevées. Cela favorise le phénomène de percolation, c'est-à-dire la formation à travers la matrice isolante de chemins conducteurs passant par les différentes particules d'oxyde de zinc.

C'est ainsi qu'à contrario, en combinant une charge d'oxyde de zinc de type "Cerox-506" avec une matrice du type résine silicone liquide, il n'est pas possible d'obtenir un matériau conforme à l'invention qui soit fonctionnel, c'est-à-dire un composite présentant un comportement non linéaire et une conductivité qui soient compatibles avec une application de type contrôle de champ électrique.

Il est à noter que sur les figures 3 et 4, les paliers horizontaux en partie basse des différentes courbes s'expliquent simplement par la limite de

détection du système de mesure employé. Par conséquent, cela ne signifie aucunement que chaque échantillon considéré présente un tel comportement à cet endroit précis de la courbe.

- 5 Le tableau 2 rassemble les résultats d'un certain nombre de mesures relevées sur les échantillons 1, 2 et 7, afin d'évaluer les propriétés mécaniques des matériaux les constituant, et notamment la rigidité électrique, la  
10 dureté, l'allongement, la tension à la rupture et la résistance au déchirement.

Tableau 2

Echantillon	1	2	7
Rigidité diélectrique CA 50Hz [kV/mm]	1,8	7,0	5,0
Dureté (Shore A)	60	71	---
Allongement [%]	350	245	---
Tension à la rupture [MPa]	3,05	3,67	---
Résistance au déchirement [N/mm]	2,05	2,46	---

15

- Comparée à la référence que constitue l'échantillon 1 de l'art antérieur, on remarque tout de suite que la rigidité diélectrique des matériaux conformes à l'invention s'avère sensiblement  
20 améliorée, au bénéfice d'une plus grande résistance au claquage.

Pour le reste, on observe une certaine similitude entre les valeurs mesurées, ce qui signifie simplement que de manière particulièrement avantageuse, l'utilisation de charges non linéaires  
5 conformes à l'invention ne remet pas en causes les principales propriétés mécaniques de ce type de matériaux.

## REVENDEICATIONS

1. Matériau de contrôle de champ électrique, comportant une matrice polymère dans laquelle est  
5 dispersée une charge dite non linéaire présentant des propriétés de résistance électrique non linéaire, caractérisé en ce que la charge non linéaire comporte au moins 97% en poids d'oxyde de zinc sous forme de poudre homogène, et moins de 3%  
10 en poids d'au moins un oxyde métallique sous forme de traces.

2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la charge non linéaire comporte moins de  
15 99,8% en poids d'oxyde de zinc sous forme de poudre homogène.

3. Matériau selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les grains composant la poudre  
20 d'oxyde de zinc de la charge non linéaire ont des dimensions majoritairement inférieures à 50 $\mu$ m, et de préférence inférieures à 10 $\mu$ m.

4. Matériau selon l'une quelconque des  
25 revendications 1 à 3, caractérisé en ce que chaque oxyde métallique est choisi parmi l'oxyde de plomb, l'oxyde de cadmium, l'oxyde de fer III, l'oxyde de cuivre et l'oxyde de manganèse.

30 5. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'oxyde de zinc de la charge non linéaire est dopé avec au moins un élément non métallique.

6. Matériau selon la revendication 5, caractérisé en ce que chaque élément non métallique est du soufre ou du bore.
- 5 7. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comporte une charge, dite linéaire, présentant des propriétés de résistance électrique linéaire.
- 10 8. Matériau selon la revendication 7, caractérisé en ce que le volume de la charge linéaire représente moins de 25% du volume de la charge non linéaire.
- 15 9. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comporte une charge isolante.
- 20 10. Matériau selon la revendication 9, caractérisé en ce que la charge isolante représente moins de 10% en volume dudit matériau.
- 25 11. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le volume de charge non linéaire et le cas échéant de charge linéaire représente sensiblement 5 à 60% du volume dudit matériau, et de préférence de 15 à 40% en volume.
- 30 12. Terminaison (1) pour câble électrique (2), caractérisée en ce qu'elle comporte au moins un élément répartiteur de champ électrique (3), constitué d'un matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes.

13. Dispositif de raccordement pour câbles électriques, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un élément répartiteur de champ électrique, constitué d'un matériau selon l'une quelconque des  
5 revendications 1 à 11.

14. Dispositif limiteur de courant, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un élément à effet CTP, constitué d'un matériau selon l'une quelconque des  
10 revendications 1 à 11.

15. Câble d'énergie, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un élément répartiteur de champ électrique, constitué d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

16. Câble chauffant autorégulant, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un élément chauffant à effet CTP, constitué d'un matériau selon l'une quelconque  
20 des revendications 1 à 11.



1/2

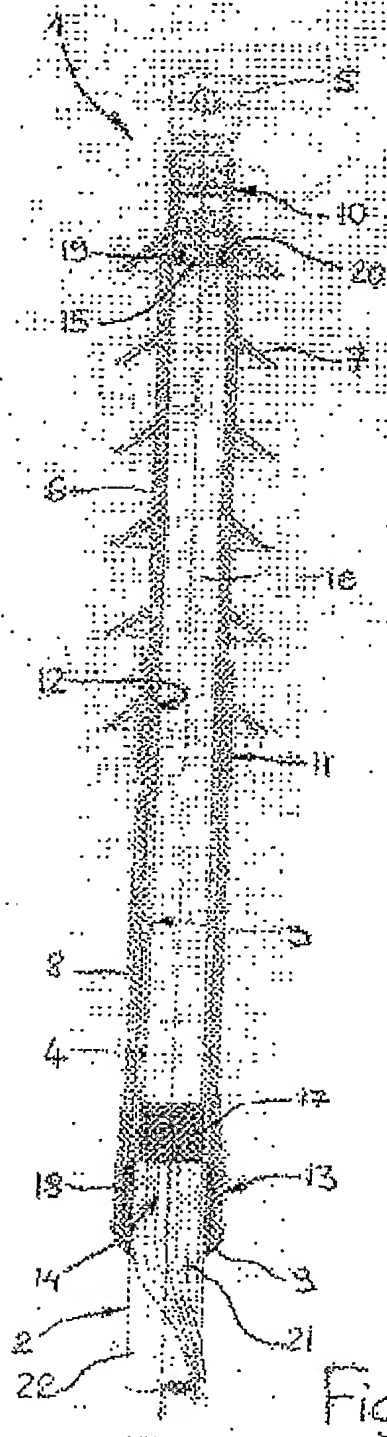


Fig. 1

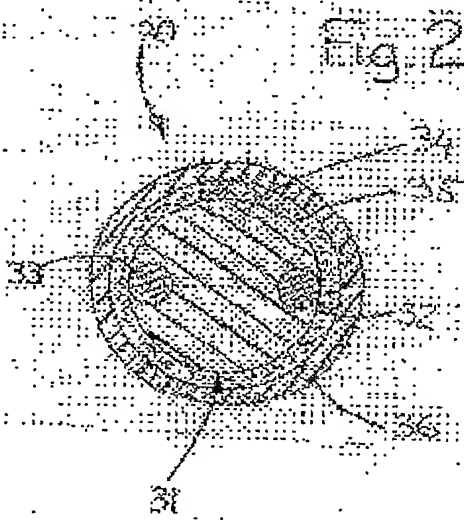


Fig. 2

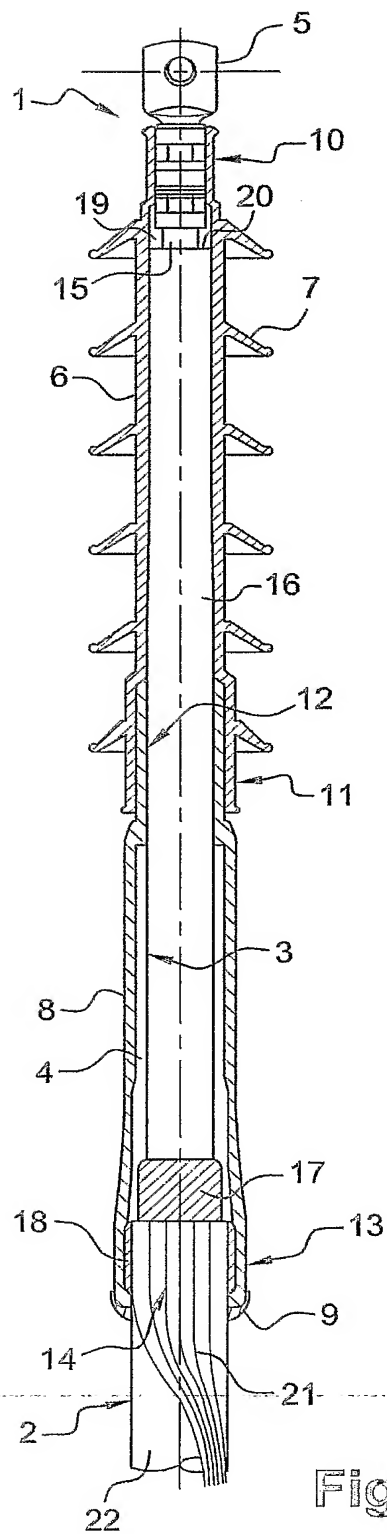


Fig. 1

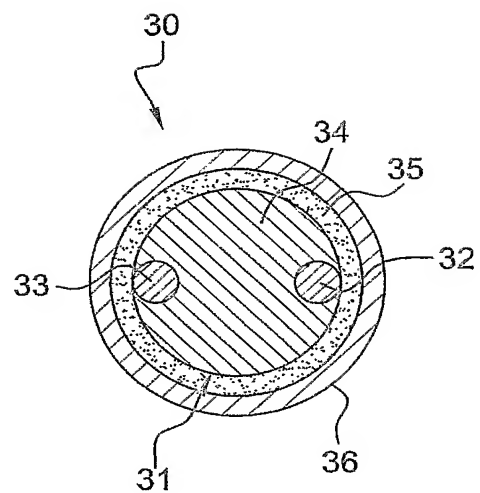


Fig. 2

2/2

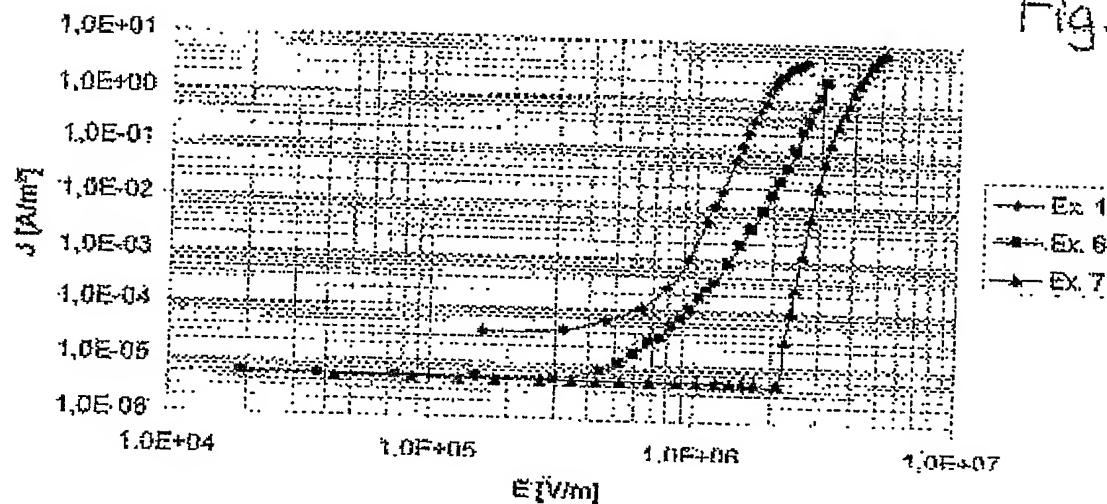
Caractéristique  $J=f(E)$  sous Courant Continu

Fig. 3

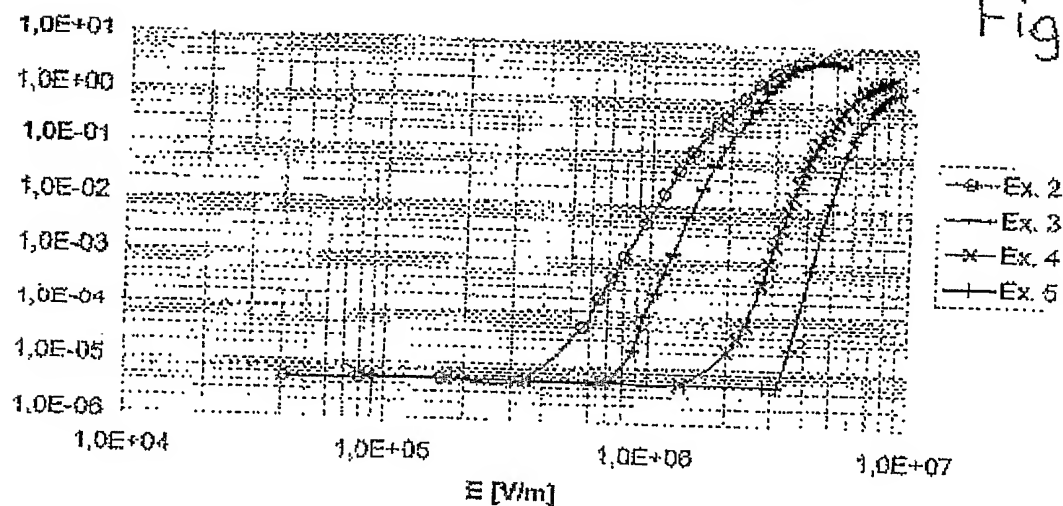
Caractéristique  $J=f(E)$  sous Courant Continu

Fig. 4

2 / 2

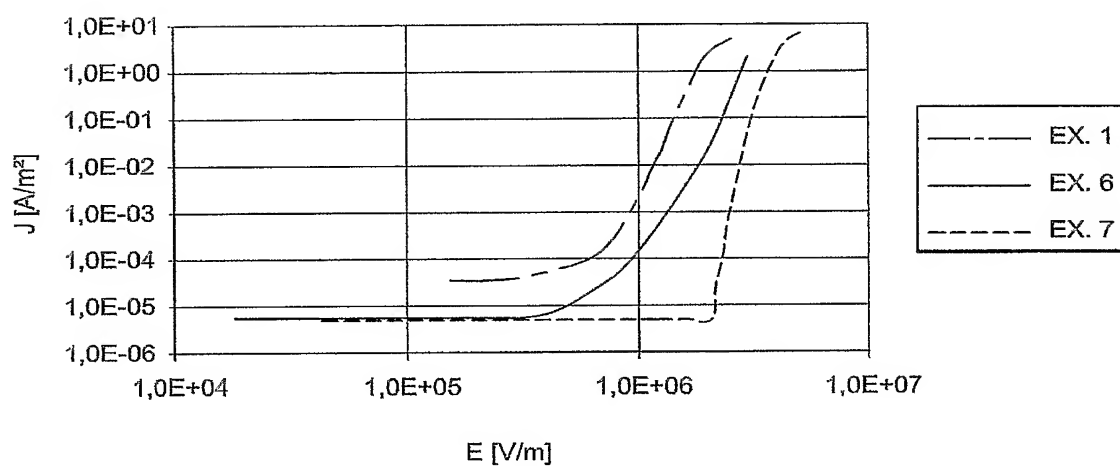
Caractéristique  $J=f(E)$  sous Courant Continu

Fig. 3

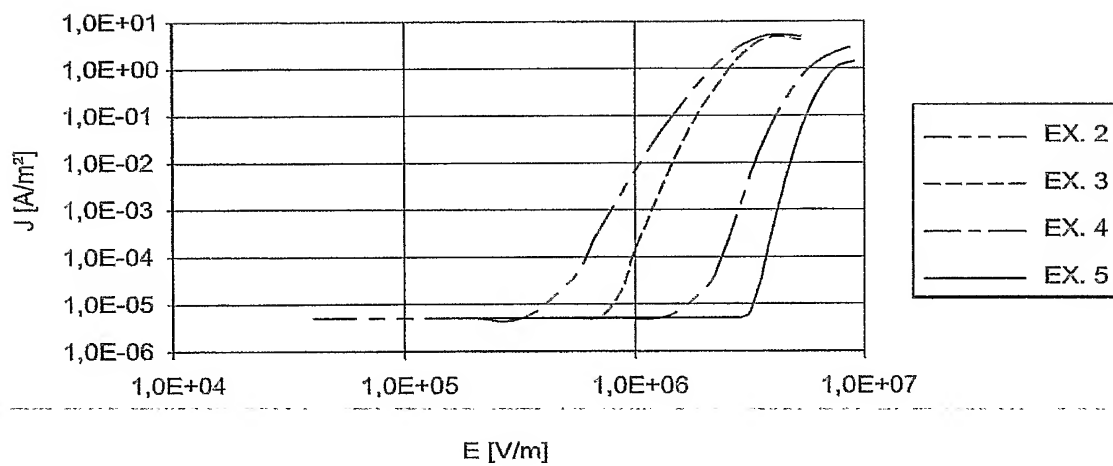
Caractéristique  $J=f(E)$  sous Courant Continu

Fig. 4



## BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

### Désignation de l'inventeur

Vos références pour ce dossier	P001025
N°D'ENREGISTREMENT NATIONAL	
TITRE DE L'INVENTION	
	MATERIAU DE CONTROLE DE CHAMP ELECTRIQUE
LE(S) DEMANDEUR(S) OU LE(S) MANDATAIRE(S):	
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S):	
Inventeur 1	
Nom	BAYON
Prénoms	Lorrene
Rue	170, avenue Jean Jaurès BP 7153
Code postal et ville	69353 LYON CEDEX 07
Société d'appartenance	NEXANS
Inventeur 2	
Nom	KOELBLIN
Prénoms	Christian
Rue	170, avenue Jean Jaurès BP 7153
Code postal et ville	69353 LYON CEDEX 07
Société d'appartenance	NEXANS

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signataire: FR, Feray Lenne Conseil, V.Feray

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)

PCT/FR2005/050153

